ÜBER THIOPYRAZOLONE.

DIEDRICH JOHANNSEN.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551526_0094

Über Thiopyrazolone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

DIEDRICH JOHANNSEN

aus **Esens** (Ostfriesland).

ESENS.

Druck von J. Biermann (Inh.: M. Straube).

1909.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Referent: Herr Professor Dr. Richard Stoermer.

Einleitung.

In der sechsten Gruppe des periodischen Systems stehen zuerst der Sauerstoff und der Schwefel, beides Metalloide, die in ihrer gleichartigen Valenz, in ihren eigenen chemischen Eigenschaften wie auch in denjenigen ihrer Verbindungen sich sehr ähneln. Sowohl in der anorganischen wie auch in der organischen Chemie haben wir Schwefelverbindungen, denen Sauerstoffverbindungen analog zur Seite stehen.

In der organischen Chemie sind hier zuerst die geschwefelten Alkohole und Äther zu nennen:

C_2H_5OH	C_2H_5SH
Alkohol	Thioalkohol
$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > O$	$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > S$
Äther	Thioäther.

Ferner die Thiosäuren, Thiolsäuren, und Thioanhydride:

$\begin{matrix} CH_3 \\ \vert \\ COOH \end{matrix}$	$\begin{matrix} CH_3 \\ \vert \\ COSH \end{matrix}$
Essigsäure	Thiacetsäure
$\begin{matrix} CH_3 \\ \vert \\ CO \\ CO \\ \vert \\ CH_3 \end{matrix} > O$	$\begin{matrix} CH_3 \\ \vert \\ CO \\ CO \\ \vert \\ CH_3 \end{matrix} > S$
Essigsäureanhydrid	Acetylsulfid

Von den Säureamiden leiten sich die Thiamide ab, deren Darstellung nach A. W. Hofmann[1]) am zweckmäßigsten aus den

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 340.

gewöhnlichen Säureamiden durch Digestion mit der berechneten Menge Phosphorpentasulfid geschieht.

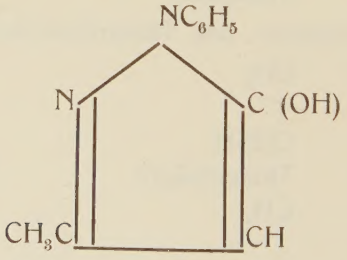
H	H
|	|
$CONH_2$	$CSNH_2$
Formamid	Thioformamid

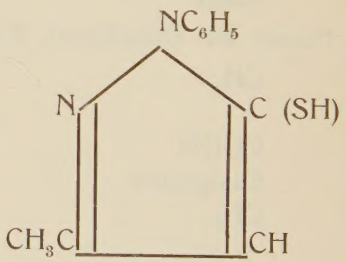
Viel später verbesserte Hantzsch[1]) die Ausbeuten zur Herstellung von Thioamiden der Fettsäuren, indem er den Kunstgriff gebrauchte, die Digestion von vornherein unter einer indifferenten Flüssigkeit, Benzol, vorzunehmen.

CH^3	CH_3
|	|
$CONH_2$	$CSNH_2$
Acetamid	Thio-acetamid

Hantzsch nimmt nämlich an, daß ein großer Teil des gebildeten Thio-amides durch das Phosphorpentasulfid und des ursprünglichen Amides durch das gebildete P_2O_5 in Nitril übergeführt wird. Durch den oben geschilderten Kunstgriff entzieht er jedoch das gebildete, von dem Benzol gelöste Thio-amid der Einwirkung des Phosphorpentasulfides, während er gleichzeitig so eine lokale Überhitzung der Schmelze verhindert.

In den Pyrazolonen ist auch des öfteren versucht worden, das O-Atom durch S zu ersetzen:



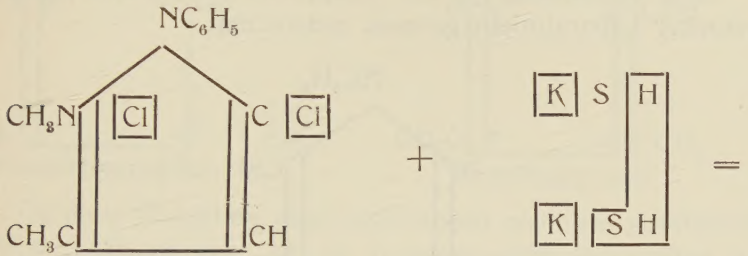


Während Andreocci[2]) und Knorr[3]) durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Pyrazolone bei höherer Temperatur die betreffenden Pyrazole erhielten, indem das Phosphorpentasulfid nicht sulfurierend, sondern reduzierend wirkte, so wurden im hiesigen chemischen Laboratorium wiederholt Versuche angestellt,

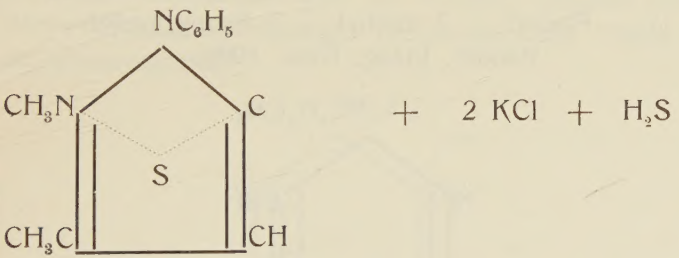
[1]) Annalen d. Chemie Bd. 250, 264.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24 R 648.
[3]) „ „ „ „ „ 25, 766.

ob nicht bei niederer Temperatur das P_2S_5 die Pyrazolone sulfurieren würde. Es blieben diese Versuche[1]) jedoch erfolglos.

Um nun zu den Thiopyrazolonen zu gelangen, bediente Herr Prof. Michaelis sich als Ausgangsmaterial des von ihm dargestellten Thiopyrins, welches durch Einwirkung von chemisch reinem Kaliumsulfhydrat auf das von Michaelis und Pasternack[2]) hergestellte Chlormethylat des Phenylmethylchlorpyrazols erhalten wurde.

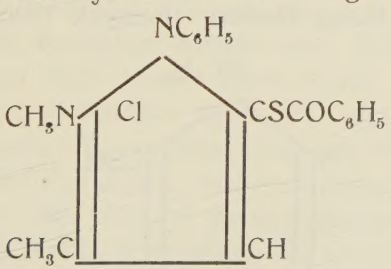


Chlormethylat des Phenylmethylchlorpyrazols.



Thiopyrin.

Das Thiopyrin wurde dann mit Benzoylchlorid behandelt, welch letzteres sich derart anlagerte, daß das Cl-Atom die 2. Stellung, der Benzoylrest die 5. Stellung einnahm.



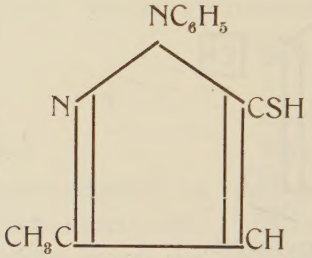
Chlorbenzoylat des Thiopyrins.

[1]) Pander, Inaug.-Dissert. Rostock p. 15.

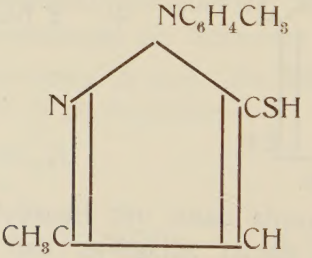
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 2398.

Dieses wurde der Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen, wodurch sich das Chlormethyl abspaltete. Aus dem von 170—260° unter 16 mm Druck übergehenden Destillate krystallisierte das Phenylmethylbenzoylthiopyrazolon aus, welches — mit gleichen Teilen conc. Salzsäure und Wasser im Einschmelzrohr erhitzt — glatt in das Thiopyrazolon und Benzoesäure gespalten wurde.

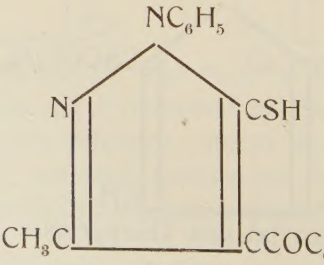
Drei Repräsentanten der Thiopyrazolone wurden bisher im Rostocker Laboratorium genauer untersucht:



1 — Phenyl — 3 methyl — 5 thiopyrazolon.
Pander, Inaug. Diss. 1906.

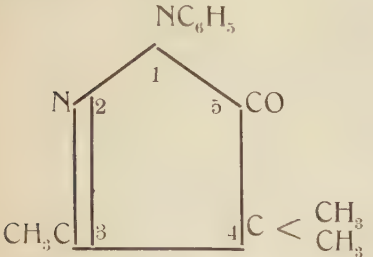


1 — p tolyl — 3 methyl — 5 thiopyrazolon.
Dulk, Inaug. Dissert. Rostock 1906.

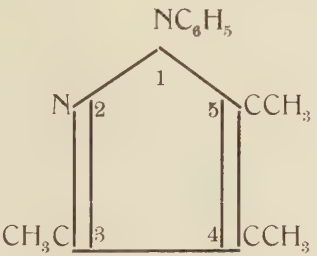


1 — Phenyl — 3 methyl — 4 benzoyl — 5 thiopyrazolon.
Erich Lehmann. Inaug. Dissert. 1907.

Gelegentlich der Arbeit über die Reduktion von Pyrazolonen zu Pyrazolen durch Phosphortribromid[1]) war auch das Verhalten des 1 phenyl -3-4-4-trimethylpyrazolons gegen dieses Reagens geprüft worden, wonach 1 phenyl-3-4-5 trimethylpyrazol entstehen sollte.

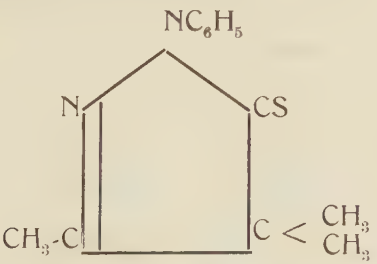


Trimethylpyrazolon



Trimethylpyrazol

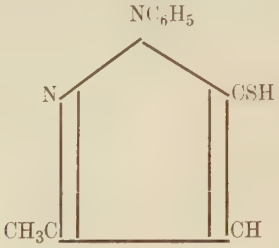
Da diese Reduktion aber anscheinend nicht das gewünschte Resultat ergab, so habe ich die Versuche unter Anwendung von Phosphorpentasulfid wieder aufgenommen und erhielt bei genügend hoher Temperatur wohl ein Pyrazol, daneben aber, und besonders reichlich bei niedriger Temperatur, das 1 phenyl 3-4-4 trimethylthiopyrazolon.



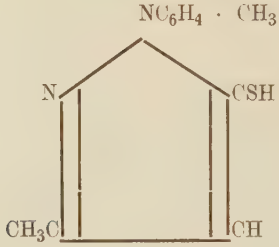
Ich habe darauf naturgemäß diese Versuche auch auf andere Pyrazolone übertragen und gefunden, daß diese als Zwischenprodukte bei der Reduktion entstehenden Thiokörper in der Tat sich, wenn auch nicht immer gleich leicht, auf diesem Wege gewinnen lassen, besonders dann sehr gut, wenn man den Hantzschen Kunstgriff anwendet und das Phosphorpentasulfid nicht auf das reine Pyrazolon, sondern auf eine verdünnte Lösung davon einwirken läßt. Als am meisten geeignetes Verdünnungsmittel nahm ich Xylol, in welches ich, um es völlig wasserfrei zu haben, stets Natrium einpreßte.

[1]) R. Stoermer und O. Martinsen.
Annalen d. Chemie Bd. 352, 322.

Ich stellte auf diese Weise zwei von den bekannten Thiopyrazolonen her, die völlig identisch waren:

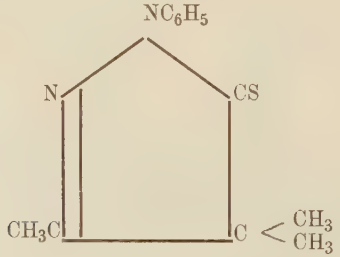


1 phenyl — 3 methyl — 5 — thiopyrazolon.

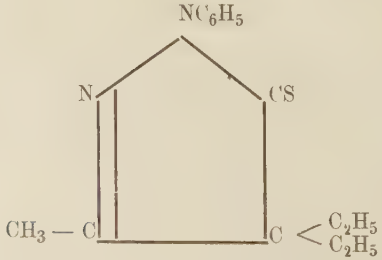


1 phenyl — 3 methyl — thiopyrazolon.

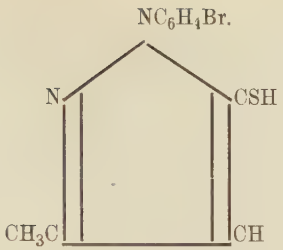
Ferner noch folgende:



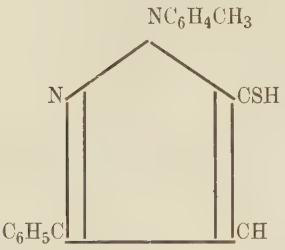
1 phenyl — 3 — 4 — 4 — trimethylthiopyrazolon.



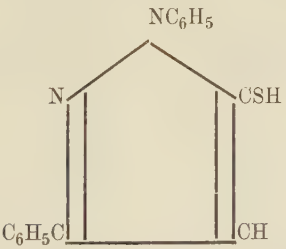
1 phenyl — 3 methyl — 4 — 4 — diaethyl — thiopyrazolon.



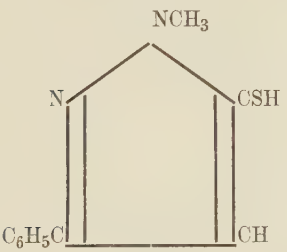
1 — p. bromphenylmethylthiopyrazolon.



1 p. tolyl — 3 phenyl — thiopyrazolon.



1—3 Di-phenylthiopyrazolon.

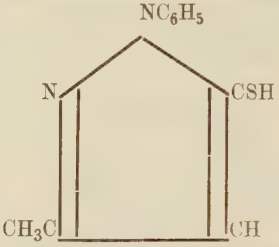


1 methyl — 3 — phenyl — 5 thiopyrazolon.

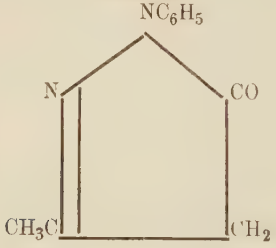
Leider gelang es mir nicht, von folgenden Verbindungen die entsprechenden Thioverbindungen zu erhalten: Pyrazolblau, Bisphenylpyrazolon, Isonitrosopyrazolon, Phenylnitropyrazolon, Benzylidenpyrazolon, 1 phenyl-3-4 dimethylpyrazolon, Phenyl-methyl-4 brompyrazolon sowie 3-methylpyrazolon.

In letzter Zeit wurde von Julius Tafel und Lawaczeck[1]) eine analoge Herstellung der Thiopyrrolidone bekannt gegeben, wobei zu erwähnen ist, daß die genannten Chemiker zufälliger Weise als Verdünnungsmittel auch Xylol benutzten.

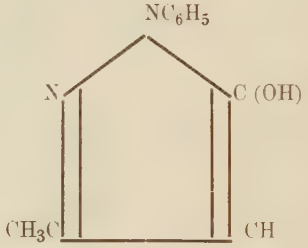
Die im experimentellen Teil beschriebenen Untersuchungen zeigen, daß die Thiopyrazolone meistens in der Thiophenolformel reagieren:



gleichwie die Pyrazolonformel in der Xydroxyl-Phenolformel ihre Existenzberechtigung hat:



Pyrazolonformel.



Phenolformel.

Die Thiopyrazolone, deren Salze und sonstige Abkömmlinge sind schön krystallisierende Verbindungen, deren einfache Repräsentanten farblos, während die in 4-Stellung durch gewisse Radikale substituierten Derivate gelb gefärbt sind, wie das 1 phenyl 3-4-4 trimethylthiopyrazolon, das 1 phenyl-3-methyl-4-4 diaethylthiopyrazolon und das 1 phenyl-3-methyl 4 benzoylthiopyrazolon.

Die Schmelzpunkte liegen meistens niedriger als die der entsprechenden Pyrazolone:

	-Thiopyrazolon Schmelzp.	-Pyrazolon Schmelzp.
1-phenyl-3-methyl	109 °	127 °
1-phenyl 3-4-4 trimethyl	45—46 °	55—56 °
1-phenyl 3 methyl 4-4 diaethyl	80 °	38 °
1-p. tolyl-3 methyl	136 °	138 °
1-p. bromphenylmethyl	110 °	178 °
1-3 diphenyl	48 °	137 °
1-p. tolyl-3 phenyl	Oel	141 °
1-methyl-3-phenyl	105 °	207 °

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2842.

Die Thiopyrazolone sind sämtlich in Alkohol löslich und können vorteilhaft hieraus umkrystallisiert werden. Gegen reduzierende Körper, salzsaure Lösung mit Zink oder alkoholische Lösung durch Natrium, sind die Thiopyrazolone sehr beständig. Es konnte jedoch in der Tat die Reduktion der Thiopyrazolone zu den Pyrazolen durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid bei höherer Temperatur erzielt werden. Gleichzeitig dürfte als intermediäres Zwischenprodukt die Bildung der Thiopyrazolone bei der Reduktion der Pyrazolone erwiesen sein.

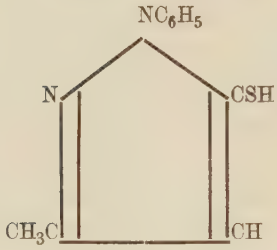
Die weiteren Eigenschaften der Thiopyrazolone hat Herr Prof. Michaelis[1]) bekannt gegeben, und ich kann nach meinen Erfahrungen diesen Ausführungen nur beipflichten. —

Das käufliche P_2S_5 habe ich, um es reaktionsfähiger zu gestalten, stets erst im CO_2-Strom der Destillation unterworfen, wodurch ich dasselbe in schön gelber Farbe und in krystallinischem Zustande erhielt. Um ferner ein eventuelles Zusammenbacken des fein zerriebenen P_2S_5 bei der Einwirkung in der heißen Xylollösung nach Möglichkeit zu verhindern, mischte ich das fein gepulverte P_2S_5 etwa mit der vierfachen Menge ausgeglühten Sandes und trug dieses Gemisch allmählich, um die Temperatur nicht hinunter zu drücken, in die heißen, pyrazolonhaltigen Xylollösungen ein.

[1]) Annalen der Chemie Bd. 361, 254—261.

Experimenteller Teil.

1-Phenyl-3methyl-5-thiopyrazolon.



$= C_{10}H_{10}N_2S$

MG = 190

Zur Darstellung dieser Verbindung erwärmt man eine etwa 10%ige Lösung von Phenylmelhylpyrazolon im Ölbade auf 150 bis 160°, fügt allmählig — die Hälfte des Gewichtes vom angewandten Pyrazolon — frisch destilliertes, fein zerriebenes, mit der vierfachen Menge ausgeglühten Sandes gemischtes Phosphorpentasulfid hinzu und erhält das Gemisch eine kleine Stunde auf dieser Temperatur. Danach wird das Xylol abdestilliert und der Rückstand mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Oder aber man schüttelt besser die Xylollösung im Scheidetrichter mit NaOH aus, neutralisiert unter guter Kühlung mit verdünnter Salzsäure und krystallisiert das auf der Nutsche abgesogene Thiopyrazolon zur Reinigung zweimal aus Alkohol um, wobei dasselbe in schönen, weissen, kochsalzähnlichen Krystallen herauskommt, deren Schmelzpunkt 109° genau mit dem von Professor Michaelis-Pander[1]) gefundenen übereinstimmt. Die Ausbeute betrug etwa 50% der Theorie.

Die Eigenschaften des Thiopyrazolons stimmen auch mit den von Pander beobachteten durchaus überein; es ist in Äther schwer, in Alkohol, Chloroform, in Säuren wie Alkalien leicht

[1]) Pander, Inaug.-Dissert. Rostock p. 25/26.

löslich und verhält sich seinen Reaktionen nach meist wie ein Thiophenol.

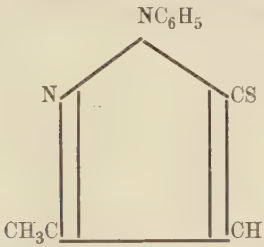
Analyse:

0,1940 g Substanz ergaben 0,2420 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_{10}N_2S = 190$	
$S = 16{,}84\,\%$	$S = 17{,}12\,\%$.

Zur Identifizierung des Thiopyrazolons wurde auch das von Prof. Michaelis-Pander[1]) hergestellte

1 Phenyl-3 methyl-5-benzoylthiopyrazolon

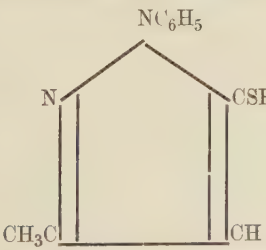


$= C_{17}H_{14}N_2SO$

MG = 294

angefertigt, welches ich in prächtigen, weißen Nadeln aus heißem Ligroin umkrystallisiert erhielt und das den gleichen Schmelzpunkt 93° zeigte.

Salzsaures Salz des 1 Phenyl-3 methyl-5-thiopyrazolons.



$= C_{10}H_{11}N_2SCl$

MG = 226,5

Löst man das Thiopyrazolon in conc. Salzsäure unter Hinzufügung von etwas abs. Alkohol und läßt im evacuierten Exikator langsam auskrystallisieren, so erhält man das salzsaure Salz des Thiopyrazolons in großen, schönen weißen Krystallen, die den Schmelzpunkt 155° (unter Zersetzung der Substanz) zeigen. Verschiedene Versuche, das Cl massanalytisch nach Vollhart mit Silbernitratlösung zu bestimmen, gelangen nicht, da sich nebenher stets ein Silbersalz des Thiopyrazolons bildete.

[1]) Pander, Inaug.-Dissert. Rostock p. 31.

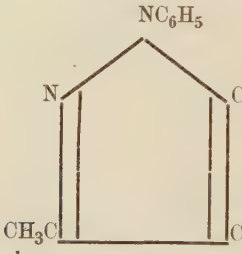
Analyse:

0,2870 g Substanz ergaben 0,1798 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_{11}N_2SCl = 226,5$	
$Cl = 15,70\,\%$	$Cl = 15,49\,\%$.

Eine Reduktion des Thiopyrazolons mittels Zn und HCl oder Zinkstaub zum Pyrazol war nicht möglich, da das Schwefelatom am Kohlenstoff ähnlich fest gebunden zu sein scheint als beim Pyrazolon der Sauerstoff. Doch konnte aus dem Thiopyrazolon durch Reduktion mit Phosphorpentasulfid das

1-Phenyl-3-methyl-pyrazol



$= C_{10}H_{10}N_2$

MG = 158

hergestellt werden.

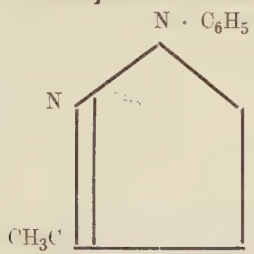
Zu diesem Zwecke vermischt man das Thiopyrazolon innig mit fein zerriebenem Pentasulfid und erhitzt das Gemisch im Ölbade eine halbe Stunde auf 200°. Darauf wird das Reaktionsprodukt mit verdünnter Natronlauge besser Kaliumcarbonat schwach alkalisch gemacht und das frei werdende Pyrazol mit überhitztem Wasserdampf abdestilliert. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, erhält man feine, farblose Nadeln, die in der Handwärme schmelzen und die gleichen Eigenschaften: leichte Löslichkeit in Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin sowie den chinolinartigen Geruch, besitzen wie das von Knorr[1]) hergestellte und untersuchte Pyrazol.

Es wurde ferner versucht, durch Einwirkung von P_2S_5 auf Pyrazolblau die dem Pyrazolblau entsprechende Schwefelverbindung zu erhalten; dieses hatte jedoch nicht den gewünschten Erfolg, da das Pyrazolblau einfach zum Bisphenylmethyl — pyrazolon reduciert wurde. — Auch die Herstellung einer Bisverbindung des Thiopyrazolons bei schwacher Oxydation mit Phenylhydrazin mußte der negativen Erfolge wegen eingestellt werden. — Ebenso gelang es nicht, die Isonitrosoverbindung

[1]) Ber. d. deutschen chem. Ges. 20. Ref. 260.

des Thiopyrazolons herzustellen. Denn trotzdem mit Äther überschichtet wurde, entstanden andere Oxydationsprodukte, die mit gelblicher Farbe in Natronlauge löslich waren, beim Ansäuern wieder in den Äther übergingen und beim Verdunsten desselben als eine harzige Masse zurückblieben. — Dann wurde noch versucht, aus dem Phenylnitropyrazolon, aus dem Phenyl 3—4 dimethylpyrazolon sowie aus dem Phenylmethylbrompyrazolon die entsprechende Thioverbindung herzustellen, doch wurde hierbei das Ausgangsprodukt unverändert zurückerhalten oder bei stärkerer Einwirkung dieses zerstört.

1 Phenyl-3-4-4 trimethyl-5-thiopyrazolon.



$= C_{12}H_{14}N_2S$

MG = 218

Erhitzt man das aus Dimethylacetessigester und Phenylhydrazin leicht erhältliche Pyrazolon mit Phosphorpentasulfid, wieder etwa die Hälfte vom angewandten Pyrazolon und gleichfalls fein mit Sand verrieben, im Ölbade entweder in Xylol oder ohne Verdünnungsmittel eine halbe Stunde auf 125°, zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser und treibt dann mit Wasserdämpfen über, oder im zweiten Falle filtriert man nach der Einwirkung die Xylollösung und destilliert das Xylol ab, so erhält man ein Öel, das bald zu Krystallen erstarrt. Diese werden aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert und bilden dann prachtvolle, lange, gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 45—46°. Zuweilen, unter ganz bestimmten Bedingungen, erhält man das Thiopyrazolon in derben, rhombischen Krystallen, sodaß dasselbe dimorph zu sein scheint. Im Vakuum destilliert der Körper unter 12 mm Druck bei 187—190°. Er ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, ferner nur in starken Säuren.

Analysen:

0,2250 g Substanz ergaben 0,5390 Co_2 und 0,1320 Wasser.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{12}H_{14}N_2S$	
C = 66,00 %	C = 65,35 %
H = 6,4 %	H = 6,55 %.

Stickstoffbestimmung:

0,1310 g Substanz ergaben bei 13° und 754 mm Barometerstand 14,5 ccm N.

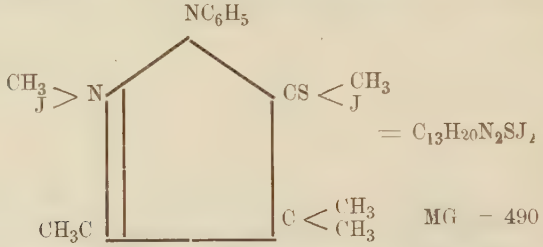
Berechnet für:	Gefunden:
$C_{12}H_{14}N_2S$	
$N = 12,84\,\%$	$N = 12,91\,\%$.

Schwefelbestimmung:

0,1870 g Substanz ergaben 0,2030 g $BaSo_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{12}H_{14}N_2S$	
$S = 14,68\,\%$	$S = 14,80\,\%$.

Jodmethylat des 1 Phenyl-3-4-4 trimethyl-5-thiopyrazolons.



$= C_{13}H_{20}N_2SJ_2$

MG = 490

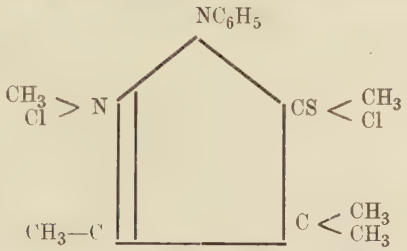
Läßt man auf Trimethylthiopyrazolon Methyljodid einwirken, so erhält man ein quaternäres Jodid, indem das Thiopyrazolon mit 2 Mol. Jodmethyl reagiert und zwar tritt das eine Mol. an das N-Atom in der 2. Stellung, während das andere an den S geht. Man bringt ein Mol. Trimethylthiopyrazolon mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl unter Zusatz einiger Tropfen Methylalkohols ins Einschmelzrohr und erhitzt dasselbe 12 Stunden im Wasserbade. Beim Erkalten krystallisiert das Jodmethylat bereits zum großen Teil aus. Die Mutterlauge läßt man verdunsten, löst den gelben Rückstand in absoluten Alkohol und fällt das Jodmethylat mit wasserfreiem Äther. Zum Zwecke weiterer Reinigung löst man das Salz nochmals in absoluten Alkohol und überschichtet diese Lösung mit wasserfreiem Äther, woraus dann das Jodmethylat in schönen, weißen Nadeln herauskommt. Der Schmelzpunkt liegt bei 210—215°. Das Monomethylat konnte ich nicht erhalten.

Analyse. Jodbestimmung:

0,2302 g Substanz ergaben 0.2206 g AgJ.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{20}N_2SJ_2$	
$J = 51,83\,\%$	$J = 51,79\,\%$.

Chlormethylat des 1 Phenyl 3-4-4 trimethylthiopyrazolons.

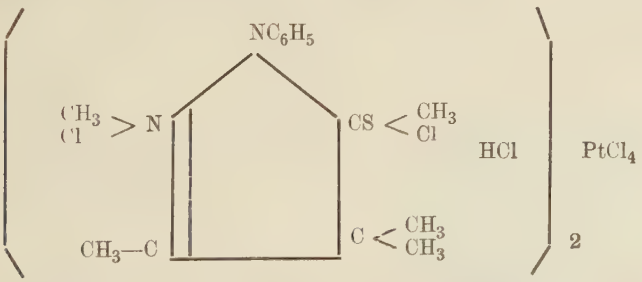


Zu einer alkoholischen Lösung des Jodmethylates des Thiopyrazolons fügt man in reichlichem Überschusse frisch gefälltes Chlorsilber hinzu und erwärmt etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade. Es wird das J aus dem Jodmethylthiopyrazolon eliminiert und an Stelle dessen tritt das Cl, was äußerlich durch die Gelbfärbung des AgCl, indem dieses in AgJ umgesetzt wird, zu erkennen ist. Man filtriert die alkoholische Lösung und verdunstet dieselbe, wodann das Chlormethylat in weißen Krystallblättchen zurückbleibt, die jedoch so hygroskopisch sind, daß sie sofort an der Luft zerfließen. Zur Charakterisierung dieser Verbindung wurde das

Platindoppelsalz des 1 Phenyl-3-4-4 trimethyl-thiopyrazolons

$(C_{13}H_{17}N_2SCl \cdot HCl)_2PtCl_4$

hergestellt.



Eine alkoholische Lösung des Chlormethylates wurde mit conc. Salzsäure versetzt und eine genügende Menge Platinchloridlösung hinzu gefügt. Nach kurzer Zeit begann eine langsame Krystallisation des Plantindoppelsalzes in goldgelben Krystallen, die den Smp. 235—237° zeigten.

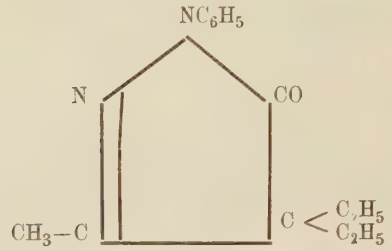
Analyse:

Platinbestimmung:

0,3128 g Substanz ergaben 0,0578 reduziertes Platin.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{13}H_{17}N_2SCl.\ HCl)_2\ PtCl_4$	
$Pt = 18{,}62\,\%$	$Pt = 18{,}47\,\%$.

1-Phenyl-3 methyl-4-4-diaethylpyrazolon.



$= C_{14}H_{18}N_2O$

M.G = 230

Dieses Pyrazolon wird hergestellt, indem man gleiche Molekularmengen von Diaethylacetessigäther mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade, später 2—3 Stunden im Ölbade auf 150° erhitzt, bis keine Alkoholentwicklung mehr stattfindet. Die Reinigung geschieht durch fraktionierte Destillation. Siedepunkt 315—320°. Das so erhaltene Produkt ist ölig und erstarrt nach einiger Zeit zu einer Krystallmasse. Dieselbe sieht hellgelb aus und löst sich sehr leicht in allen üblichen Lösungsmitteln. Aus Petroläther mehrmals umkrystallisiert, erhält man das Pyrazolon in schönen, großen, farblosen Krystallen, die den Schmp 38° zeigen.

Analysen:

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,2212 g Substanz ergaben 0,5928 g CO_2 und 0,1520 g H_2O.

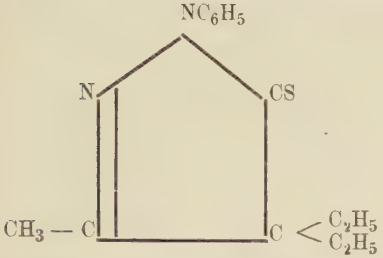
Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{18}N_2O$	
$C = 73{,}04\,\%$	$C = 73{,}10\,\%$
$H = 7{,}52\,\%$	$H = 7{,}68\,\%$.

Stickstoffbestimmung:

0,1809 g Substanz ergaben bei 15° 765.5 Barometerstand 18.9 ccm N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{18}N_2O$	
$N = 12{,}33\,\%$	$N = 12{,}17\,\%$.

1 Phenyl-3 methyl-4-4-diaethylthiopyrazolon.



$C_{14}H_{18}N_2S$

MG = 246

Die Ueberführung des Phenylmethyl-4-diaethylpyrazolons in die entsprechende Thioverbindung ist ganz analog der oben beschriebenen Herstellung des Phenyltrimethylthiopyrazolons, doch genügt hier bereits eine Temperatur von 115—120°. Das mit Wasserdämpfen übergetriebene Thiopyrazolon erhält man nach mehrmaligem Umkrystallisieren in schönen, breiten, gelben Prismen vom Schmp. 80°.

In den physikalischen Eigenschaften stimmt es auch mit dem Phenyltrimethylthiopyrazolon überein; es ist in den üblichen Lösungsmitteln Alkohol, Äther, Xylol etc. sehr leicht löslich, ferner nur in starken Säuren.

Analysen:

Stickstoffbestimmung:

0,3773 g Substanz ergaben bei 9° und 770 mm Barometerstand 36 ccm N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{28}N_2S$	
N = 11,70 %	N 11,39 %.

Schwefelbestimmung:

I.

0,1975 g Substanz ergaben 0,1840 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{18}N_2S$	
S = 13,00 %	S 12,79 %.

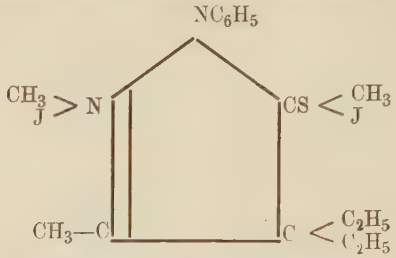
II.

0,2310 g Substanz ergaben 0,2180 g $BaSO_4$.

Gefunden:

S = 12,90 %.

Jodmethylat des 1 Phenyl-3 methyl-4-4-diaethylthiopyrazolons.



$C_{16}H_{24}N_2SJ_2$

MG = 530

Diese Verbindung entspricht auch dem Jodmethylat des Phenyltrimethylthiopyrazolons, indem 2 Mol. JCH_3 sich anlagern, es somit in der Thiophenolform reagiert. Die Herstellung und Reinigung geschieht gerade so, wie es bei dem oben beschriebenen Jodmethylat der Fall ist, doch sei erwähnt, daß diese Verbindung in Alkohol verhältnismäßig schwer löslich ist. Sie bildet kleine, weiße Krystalle, die im zugeschmolzenen Röhrchen unter langsamem Zersintern bei 209°—214° schmelzen.

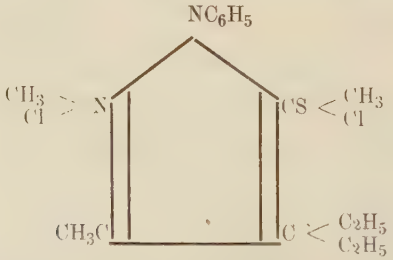
Analyse:

Jodbestimmung:

0,1410 g Substanz ergaben 0,1201 AgJ.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{24}N_2SJ_2$	
$J = 46{,}50\,\%$	$J = 46{,}04\,\%$

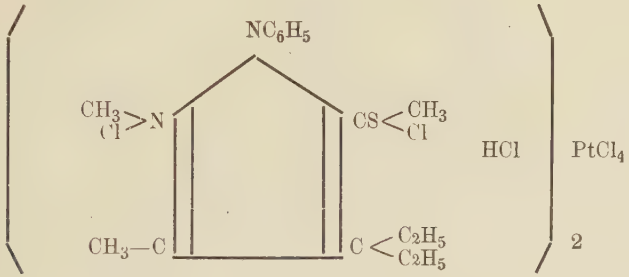
Chlormethylat des 1 Phenyl-3 methyl-4-4-diaethylthiopyrazolons.



Die Umsetzung des Jodmethylates in das Chlormethylat geschieht auch hier mit etwa der zehnfachen Menge frisch gefällten Silberchlorides in alkoholischer Lösung. Die weißen Krystalle sind sehr hygroskopisch, sodaß zur Identifizierung derselben das

Platindoppelsalz des 1 Phenyl 3-methyl 4-4-diaethylthiopyrazolons

hergestellt werden mußte.



Zu der mit conc. HCl versetzten, alkoholischen Lösung des Chlormethylates fügt man Platinchloridlösung im Überschuss hinzu, woraus nach längerer Zeit das Doppelsalz in goldgelben, schönen Krystallen krystallisiert. Nochmals aus Alkohol, dem einige Tropfen conc. HCl zugefügt werden, gereinigt, zeigen dieselben den Schmelzpunkt 237 °.

Analyse:

Platinbestimmung:

0,2412 g Substanz ergaben 0,0413 reduziertes Pt.

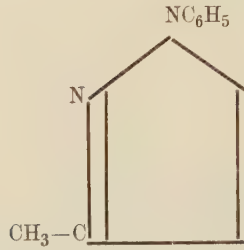
Berechnet für:	Gefunden:
Pt — 17,68 %	Pt = 17,16 %

Während die beiden oben beschriebenen, in 4-Stellung substituierten Derivate des Thiopyrazolons gelb gefärbt sind, krystallisiert nach den Untersuchungen von Prof. Michaelis-Pander die Aceton-Verbindung des Thiopyrazolons, wo also auch die 4-Stellung besetzt ist, in weißen Nadeln.

Dieser Farbenunterschied veranlaßte mich zu den Versuchen, Phosphorpentasulfid direkt auf die von Knorr hergestellte Pyrazolonacetonverbindung einwirken zu lassen.

Zu diesem Zwecke wurde das

1 Phenyl-3-methyl-4-isopropylen-5-pyrazolon hergestellt.



$= C_{13}H_{14}N_2O$

MG = 214

Während nach den Vorschriften von Knorr[1]) dieses Pyrazolon nur in sehr geringer Ausbeute erhalten werden konnte, indem sich vorwiegend — selbst bei großem Überschuße an reinem Aceton — das 4-Isopropylen-Bis-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon bildete, wurde auf folgende Weise dieselbe außerordentlich gesteigert.

Das Phenylmethylpyrazolon wird mit überschüssigem, reinem Aceton — aus der Bisulfitverbindung gewonnen — sechs Stunden im Einschmelzungsrohr auf 110° erhitzt. Die Isopropylenverbindung scheidet sich beim Erkalten in gelben Nadeln aus und zeigt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 117°. Die so hergestellte Acetonverbindung verhält sich verdünnten Alkalien und verdünnten Säuren gegenüber wie die von Knorr beschriebene.

Analyse:

Stickstoffbestimmung:

0,1968 g Substanz ergaben bei 18° Temperatur 773 Barometerstand 21,4 ccm N.

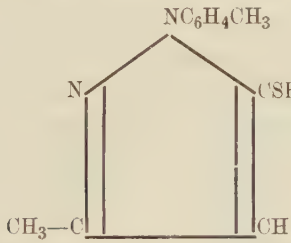
Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{14}N_2O$	
N 13,08 %	N 12,97 %.

Leider wirkte nun das Phosphorpentasulfid auf diese Verbindung zersetzend ein, sodaß die verschiedensten Versuche scheiterten, auf diese Weise die analoge Thioverbindung, wodurch gleichzeitig deren Konstitution bewiesen wäre, zu erhalten.

[1]) Ann. Bd. 258, 180.

Es wurde ferner versucht in dem 1-Phenyl-3-4-4-trimethyl-pyrazolon das S-atom durch Anilin zu eliminieren. Sowohl durch längeres Erhitzen am Rückflußkühler bis auf 180° als auch eine Einwirkung unter Druck im Einschmelzrohr auf 190° und 220° ergaben keine positiven Resultate. Gleichfalls konnte durch ein aliphatisches Amin, Aethylamin bei verschieden hohen Temperaturen keine Einwirkung bemerkt werden. Wie bereits bei den Reduktionsversuchen des Thiopyrazolons erwähnt worden war, wurde das S-atom auch hier sehr fest am Pyrazolkern gehalten.

1-p. Tolyl-3-methyl-5-thiopyrazolon.



$= C_{11}H_{12}N_2S$

MG = 204

Dieses Thiopyrazolon wurde bereits von Prof. Michaelis und Dulk[1]) (Dissertation, Rostock) hergestellt und näher untersucht. Das durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf p-tolylmethyl-pyrazolon hergestellte Thiopyrazolon zeigte sich durchaus identisch.

Die Darstellung des 1-p-tolyl-3-methyl-5-thiopyrazolons ist ganz analog, wie bei der Phenylverbindung beschrieben. Aus der Xylollösung gewinnt man — nach der Einwirkung des Phosphorpentasulfids — das entstandene Thiopyrazolon am vorteilhaftesten durch Ausschütteln desselben mit verdünnter Natronlauge. Diese wird unter guter Kühlung neutralisiert und das sich in weißen Flocken abscheidende Thiopyrazolon aus Alkohol zweimal umkrystallisiert. Man erhält so schöne, rhombische, irisierende Krystalle, die in Alkohol und Chloroform leicht löslich, dagegen in Äther fast und in Wasser unlöslich sind. Das Thiopyrazolon schmilzt bei 136°.

Analyse:

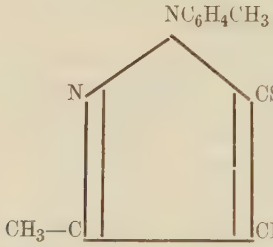
Stickstoffbestimmung:

0,1289 g Substanz ergaben bei einer Temperatur von 13° 768 mm Barometerstand 14,5 ccm N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{11}H_{12}N_2S$	
$N = 13{,}72\,\%$	$N = 13.56\,\%$.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 2615.

Salzsaures Salz des 1-p-tolyl-3-methyl-5-thiopyrazolon



$= C_{11}H_{13}N_2SCl$

MG = 240

Unter Zusatz von etwas Alkohol löst man das Tolylthiopyrazolon in conc. HCl und überlässt die Lösung sich selbst der Krystallisation. Die sich ausscheidenden Krystalle werden nochmals aus Alkohol und etwas conc. HCl umkrystallisiert, wodurch man schöne, große, farblose Krystalle erhält, die unter Zusammensintern und langsamer Zersetzung bei 182° schmelzen. Von H_2O wird das Salz in seine Componenten zerlegt.

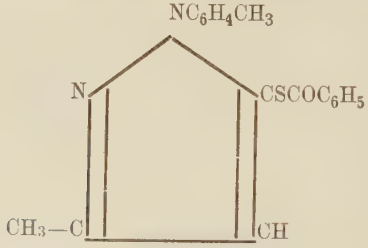
Analyse:

Chlorbestimmung:

0,2132 Substanz ergaben 0,1276 AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{11}H_{13}N_2SCl$	
Cl = 14,76 %	Cl = 14,79 %.

1-p-tolyl-3-methyl-5-thiobenzoylpyrazolon.



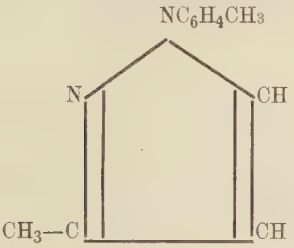
$= C_{18}H_{16}N_2SO$

MG = 308

Diese Verbindung zeigte sich auch identisch mit der von Prof. Michaelis und Dulk[1]) hergestellten. Aus Alkohol oder heißem Ligroin umkrystallisiert hatten die langen, farblosen Nadeln den Schmelzpunkt 114°.

[1]) Annalen Bd. 361, 274.

1-p-tolyl-3-methyl-5-pyrazol

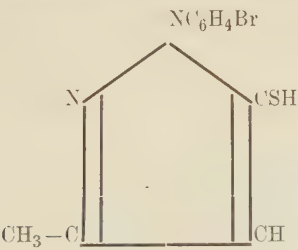


$= C_{11}H_{12}N_2$

MG = 172

Die Reduktion des Tolylmethylthiopyrazolons zum Pyrazol wurde ausgeführt, indem das Pyrazolon mit der gleichen Menge frisch destillierten, fein zerriebenen Phosphorpentasulfides eine halbe Stunde im Ölbade bis auf 200° erhitzt wurde. Die Schmelze wurde mit Wasser versetzt, mit NaOH alkalisch gemacht, und das Pyrazolderivat mit Wasserdämpfen übergetrieben. Es resultierten weiße Blättchen im Destillat, die aus Alkohol umkrystallisiert den Schmelzpunkt 47° hatten. Das so erhaltene Pyrazol erwies sich als identisch mit dem von W. Hippmeier[1]) hergestellten; es ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Säuren.

1-p-bromphenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon.



$C_{10}H_9N_2SBr$

MG = 269

Unter Anwendung von p-bromphenylmethylpyrazolon läßt sich, wie bei der Phenylverbindung angegeben, die Thioverbindung leicht erhalten. Die Mengenverhältnisse, sowie Temperatur des Ölbades und Zeitdauer der Einwirkung des Phosphorpentasulfides sind die gleichen; ebenfalls isoliert man die Thioverbindung am besten durch Ausschütteln mit verdünnter NaOH. Der durch Neutralisation mit verdünnter HCl entstandene, weiße Niederschlag wird aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Das p-bromphenylmethylthiopyrazolon bildet farblose, irisierende Krystalle vom

[1]) Diss. (Jena) Hannover 1894. p. 38.

Schmelzpunkt 110°; es ist in Äther schwer, Alkohol, Chloroform, Natronlauge und conc. HCl leicht löslich. Die Ausbeute beträgt etwa 50° der Theorie.

Analysen:

Stickstoffbestimmung:

0,4535 g Substanz ergaben bei einer Temperatur von 15° und 745 mm Barometerstand 39,8 ccm N.

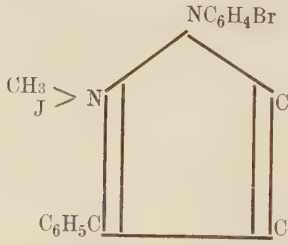
Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_9N_2SBr$	
N = 10,40%	N = 10,19%.

Schwefelbestimmung:

0,1554 g Substanz ergaben 0,1343 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_9N_2SBr$	
S = 11,89%	S = 11,86%.

Jodmethylat des p-bromphenylmethylthiopyrazolons.



= $C_{12}H_{14}N_2SBrJ$

MG = 425

Man bringt in ein Becherglas ein Molekül des Thiopyrazolons mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung zusammen, wobei sich das Produkt stark erwärmt. Das eine Jodmethyl tritt an das N-Atom in der 2-Stellung, die CH_3-Gruppe des andern Moleküls Jodmethyl geht an den S, während das Jodatom mit dem H-Atom aus der 5-Stellung austritt. Man fällt alsdann mit wasserfreiem Äther und wäscht das weiße Pulver zur Entfernung des überschüssigen Jodmethyls verschiedene Male mit Äther aus. Es wird aus Alkohol mit überschichtetem Äther auskrystallisiert, wodurch man das Jodmethylat in feinen, weißen Krystallen erhält, die unter Braunfärbung sich bei 208° zersetzen.

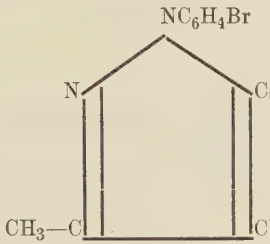
Analyse:

Jodbestimmung:

0,2141 g Substanz ergaben 0,2131 AgJ + AgBr 48,70 % BrJ.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{12}H_{14}N_2SBrJ$	
J = 29,88 %	J = 29,87 %.

Salzsaures Salz des p-bromphenylmethylthiopyrazolons.



Löst man das p-bromthiopyrazolon in conc. HCl unter Hinzufügung von etwas Alkohol, so krystalliert das salzsaure Salz in großen, farblosen Prismen aus, die unter langsamer Zersetzung bei 171—172° schmelzen.

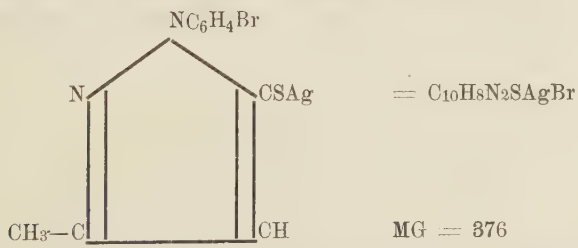
Analyse:

Chlorbestimmung:

0,1507 g Substanz ergaben 0,1629 g Agbr + AgCl 37,59 % BrCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_{10}N_2SBrCl$	
Cl = 11,68 %	Cl = 11,55 %.

Silbersalz des p-bromphenylmethylthiopyrazolon.



Diese Verbindung wird erhalten, wenn man zu einer heißen alkoholischen Auflösung des p-bromthiopyrazolons eine alkoholische Silbernitratlösung im Überschuß hinzugibt. Es fällt das Silbersalz sofort als ein weißes, unlösliches Pulver aus, das mit heißem Alkohol und nachfolgend mit destilliertem Wasser solange aus-

gewaschen wird, bis im Filtrat kein Silbernitrat mehr nachzuweisen ist. Unter Zersetzung schwärzt sich die Verbindung bei 200°—205°.

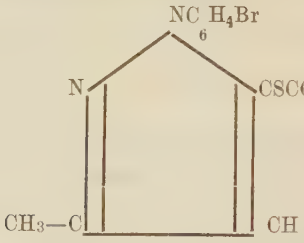
Analyse:

Ag-Bestimmung:

0,2309 g Substanz ergaben 0,0699 g reduciertes Ag.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_8N_2SAgBr$	
Ag = 29,10 %	Ag = 29,00 %.

p-bromphenylmethylbenzoylthiopyrazolon.



$= C_{17}H_{13}N_2SBrO$

MG = 373

Zu einer alkoholischen Lösung des p-bromphenylthiopyrazolons setzt man etwas mehr als die berechnete Menge Benzoylchlorid, so scheidet sich ein recht schnell festwerdender weißer Niederschlag aus. Der Benzoylrest lagert sich in 5-Stellung an, während das Cl-Atom des Benzoylchlorides mit dem Wasserstoffatom des Thiokörpers austritt. Da das überschüssige Benzoylchlorid als Natriumsalz der Benzoesäure in Lösung gegangen ist, braucht man den Niederschlag nur abzufiltrieren und mit heißem Wasser auszuwaschen. Aus heißem Ligroin oder Alkohol umkrystallisiert, zeigen die prächtigen, weißen Nadeln den Schmelzpunkt 140°.

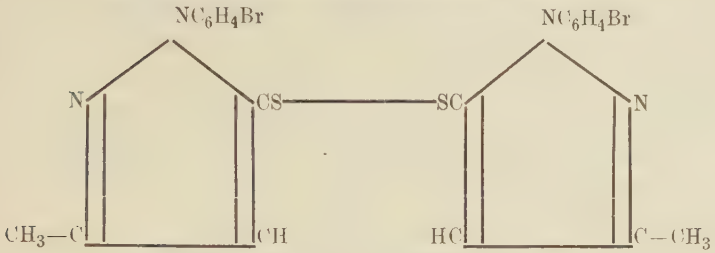
Analyse:

Stickstoffbestimmung:

0,2134 g Substanz ergaben bei einer Temperatur von 19° und 767 mm Barometerstand 13,8 ccm N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{13}N_2SBrO$	
N = 7,50 %	N = 7,62 %.

Disulfid des p-bromphenylmethylthiopyrazolons.



$C_{20}H_{16}N_4S_2Br_2$ MG = 536.

Zur Darstellung des Disulfids trägt man in eine alkalische Lösung von p-bromphenylmethylthiopyrazolon Jod ein. Es entsteht ein gelblicher Niederschlag, der sich zu Boden setzt. Überschüssiges Jod wird durch Zusatz einiger Tropfen Natronlauge entfernt. Man filtriert ab, wäscht das Disulfid mit Wasser aus, krystallisiert aus Alkohol, wodurch man die Verbindung in schönen, derben, gelben Krystallen erhält. Schmelzpunkt 111—112°.

Das Disulfid ist in Natronlauge unlöslich, in Alkohol weniger leicht und in Äther sehr leicht löslich.

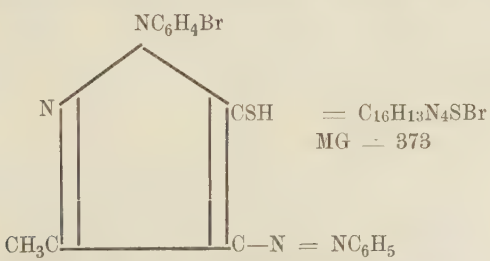
Analyse:

Stickstoffbestimmung:

0,1039 g Substanz ergaben bei einer Temperatur von 17° und 749 mm Barometerstand 9,2 ccm N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{16}N_4S_2Br_2$	
N = 10,40 %	N = 10,27 %.

1 p. bromphenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-thiopyrazolon.



$= C_{16}H_{13}N_4SBr$
MG = 373

Eine bestimmte Menge des Thiopyrazolons löst man in verdünnter Natronlauge, stellt sich eine frische Diazobenzolchloridlösung her und fügt diese vorsichtig in der Kälte, beide Lösungen

müssen unter 0° abgekühlt sein, unter ständigem Umrühren hinzu. Die Lösung färbt sich schmutzig rot und scheidet bald einen zähen, roten Niederschlag aus, der zweimal aus Alkohol krystallisiert in ganz kleinen, feinen, roten Nädelchen erhalten wird, welche unter Zersetzung den Schmelzpunkt 158° zeigen.

Mit schön roter Farbe löst sich die Verbindung in Alkohol, Äther, Toluol, Chloroform, Petroläther, ferner als schwache Base in conc. Salzsäure.

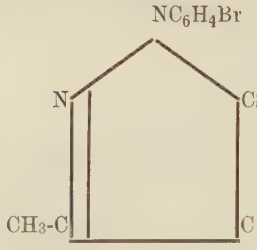
Analyse:

Stickstoffverbindung:

0,2200 g Substanz ergaben bei einer Temperatur von 17° und 771 mm Barometerstand 27,6 ccm N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{13}N_4SBr$	
$N = 15{,}06\,\%$	$N = 14{,}98\,\%$.

1 p. bromphenylmethyl-4-isopropylen-5-thiopyrazolon.



$= C_{13}H_{13}N_2SBr$

MG = 309

Im geschlossenen Rohre wird das 1 p bromphenylmethylthiopyrazolon mit reinem, aus der Bisulfitverbindung isoliertem Aceton im Überschuß 12 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Nach Verdunstung der etwas braun gefärbten Lösung krystallisiert man die zurückgebliebenen Krystalle zwecks Reinigung aus Alkohol um. Die so erhaltenen weißen Nadeln haben den Schmelzpunkt 92°, sind in Natronlauge unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

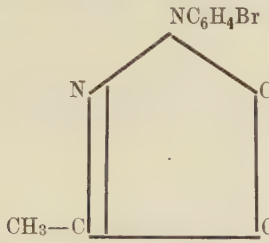
Analyse:

Stickstoffbestimmung:

0,3070 g Substanz ergaben bei einer Temperatur von 18° und 759 mm Barometerstand 23,6 ccm N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{13}N_2SBr$	
$N = 9{,}06\,\%$	$N = 9{,}00\,\%$.

1-p-bromphenyl-3-methyl-4-benziliden-5-thiopyrazolon.



$= C_{17}H_{13}N_2SBr$ MG = 344

Erhitzt man Benzaldehyd im Ueberschuß mit 1 p-bromphenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon 8—10 Stunden im Wasserbade, so geht die Kondensation unter Gelbfärbung vor sich. Der überschüssige Benzaldehyd wird aus dem Kondensationsprodukt durch mehrstündiges Einleiten von Wasserdampf entfernt. Der Rückstand erstarrt zu einem gelben Kuchen, der — mehrmals aus Alkohol und Chloroform gereinigt — als ein gelbliches Pulver erhalten wird. Bei 130° sintert die Verbindung zusammen, späterhin tritt Zersetzung ein unter Aufblähung der Substanz.

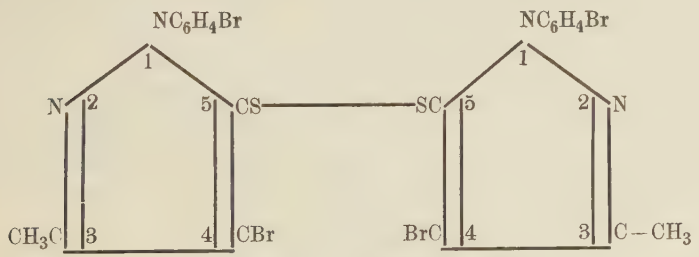
Analyse:

Stickstoffbestimmung:

0,2148 g Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 761 mm und 17° Temperatur 14,6 ccm N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{13}N_2SBr$	
$N = 8{,}13\,\%$	$N = 8{,}01\,\%$.

Disulfid des 1-p-bromphenyl-3-methyl-4-brom-5-thiopyrazolons.



$C_{20}H_{14}N_4S_2Br_4$ MG = 694.

Zur Gewinnung dieser Verbindung löst man 1-p-bromphenyl-methylthiopyrazolon in Eisessig, fügt das doppelte Gewicht an Brom hinzu und kocht das Gemisch einmal auf. Auf Zusatz von Wasser fällt das Bromid als gelber Niederschlag aus, der nach dem Waschen mit verdünnter Natronlauge und dann mit

Wasser zweckmäßig aus Alkohol umkrystallisiert wird. Man erhält die Verbindung so in derben, gelben Krystallen, die den Schmelzpunkt 215° zeigen.

Das Disulfid des 1-p-bromphenylmethylbromthiopyrazolons ist löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Äther, unlöslich in Wasser, Alkali und Säuren.

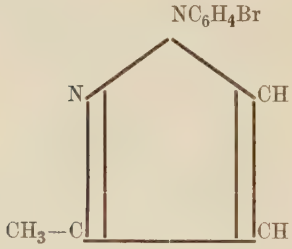
Analyse:

Brombestimmung:

0,1306 g Substanz ergaben 0,1408 g BrAg.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{14}N_4S_2Br_4$	
Br = 46,10 %	Br = 45,87 %.

1-p-bromphenyl-3-methyl-5-pyrazol.



$= C_{10}H_9N_2Br$

MG = 237

Zur Reduktion des p-bromphenylmethylthiopyrazolons vermischt man dasselbe mit der gleichen Menge, fein zerriebenen, frisch destillierten Phosphorpentasulfides und erhitzt das Gemisch im Ölbade eine halbe Stunde auf 200°. Die Schmelze wird durch Wasser zersetzt, mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und das frei werdende Pyrazolderivat mit Wasserdämpfen übergetrieben, wo es im Destillat zu weißen Blättchen erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisiert erhält man das p-bromphenylmethylpyrazol in schönen, weißen Blättchen, die bei 91° schmelzen und in Alkohol, Äther, Eisessig, sowie Säuren löslich sind.

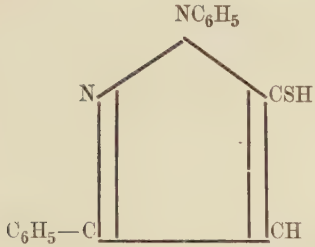
Analyse:

Stickstoffbestimmung:

0,2056 g Substanz ergaben bei einer Temperatur von 15° und 744 mm Barometerstand 20,5 ccm N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_9N_2Br$	
N = 11,81 %	N = 11,56 %.

1-3-Diphenylthiopyrazolon.



$= C_{15}H_{12}N_2S$

MG = 217

Zur Herstellung dieses Thiopyrazolons wird die Xylollösung auf 160° erhitzt und man läßt bei dieser Temperatur das Phosphorpentasulfid 35 Minuten auf das 1—3 Diphenylpyrazolon einwirken. Das entstandene Thiopyrazolon wird mit NaOH ausgeschüttelt und mit verdünnter HCl neutralisiert; es scheidet sich dann nach längerem Stehen als ein gelbes Öl ab, welches man auch vorteilhaft durch Ausschütteln mit Äther gewinnt. Um dieses zu reinigen, behandelt man das gelbliche Öl mit conc. HCl, wodurch es sofort erstarrt, indem es in das salzsaure Salz übergeführt wird, und aus wasserfreiem Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen conc. HCl schön krystallisiert erhalten wird. Alsdann löst man das Salz in NaOH und neutralisiert wieder mit verdünnter HCl. Das größtenteils im Wasser suspendierte Öl wird ausgeäthert und hinterbleibt nach Verdunstung des Äthers als ein hellgelbes Öl, welches bei 20 mm Druck zwischen 225—230° destilliert. Beim längeren Stehen im Vacuumexsiccator krystallisiert die Verbindung und wird völlig fest. Die Krystalle schmelzen bei 48°.

In fast allen Lösungsmitteln leicht löslich kann man es aus diesen nicht krystallinisch erhalten.

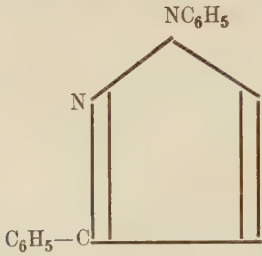
Analyse:

N-Bestimmung:

0,1688 g Substanz ergaben bei 21° Temperatur und 775 mm Barometerstand 15,8 ccm N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_{12}N_2S$	
N = 11,11 %	N = 11,08 %.

Salzsaures Salz des 1-3 Diphenylthiopyrazolons.



$C_{15}H_{13}N_2SCl$ · MG = 287

Diese Verbindung bildet schöne, weiße Nadeln, die an feuchter Luft unter Bräunung sich zersetzen. Schmelzpunkt 109°.

Analysen:

S-Bestimmung:

0,2256 g Substanz ergaben 0,1825 $BaSO_4$.

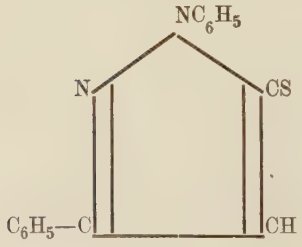
Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_{13}N_2SCl$	
S = 11,11 %	S = 11,10 %.

Cl-Bestimmung:

0,2166 g S ergaben 0,1036 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_{13}N_2SCl$	
Cl = 12,15 %	Cl = 11,82 %.

1-3 Diphenyl-5-thiobenzoylpyrazolon.



$= C_{22}H_{16}ON_2S$

MG = 356

Diese Verbindung entsteht sehr leicht durch Kondensation mit Benzoylchlorid und bildet, aus Ligroin umkrystallisiert, schöne, farblose Krystalle, die den Schmelzpunkt 119° zeigen.

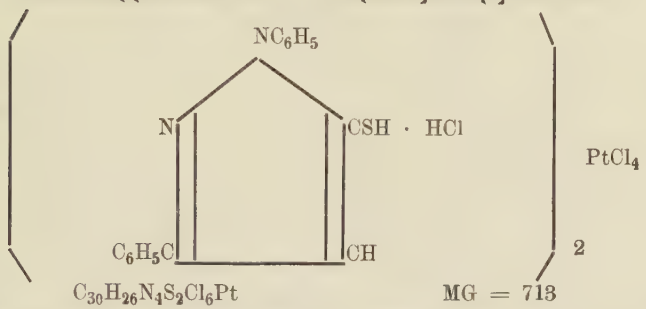
Analyse:

N-Bestimmung:

0,3048 g Subst. ergaben bei 21° Temperatur und 764 mm Barometerstand 20,8 ccm N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22}H_{16}ON_2S$	
N = 7,86 %	N = 7,99 %.

Platindoppelsalz des 1-3 Diphenylthiopyrazolons.



$C_{30}H_{26}N_4S_2Cl_6Pt$ MG = 713

Man erhält das Salz leicht, indem man zu einer alkoholischen, mit conc. HCl versetzten Lösung des 1-3 Diphenylthiopyrazolon Platinchloridlösung in genügender Menge hinzufügt. Es fällt das Platindoppelsalz als ein hellgelbes, amorphes Pulver aus, welches sich in Alkohol nicht leicht löst und hieraus ebenfalls wieder nicht krystallinisch erhalten wird. Es schmilzt unter Zersetzung bei 168—173°.

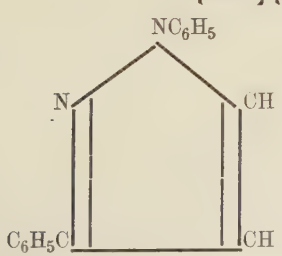
Analyse:

Pt-Bestimmung:

0,0704 g Subst. ergaben 0,0146 g reduziertes Platin.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{30}H_{26}N_4S_2Cl_6Pt$	
Pt = 27,34 %	Pt = 27,38 %.

1-3 Diphenylpyrazol.

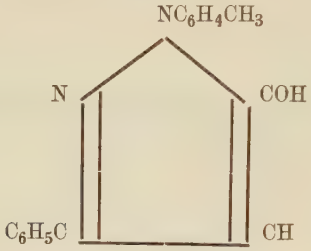


$C_{15}H_{12}N_2$
MG = 220

Dieses Pyrazol wurde analog den früher beschriebenen mittelst Reduktion von Phosphorpentasulfid bei einer Temperatur

von 200° erhalten. Es bildet glänzend weiße Krystalle, die in ihren Eigenschaften den von Knorr [1]) hergestellten identisch sind. Schmelzpunkt 84°.

1-p-tolyl-3-phenyl-5-pyrazolon.



$C_{16}H_{14}ON_2$

MG = 280

Dieses Pyrazolon erhält man durch Kondensation äquivalenter Mengen von Benzoylessigester mit p-Tolylhydrazin. Nach etwa 3 Stunden ist die Kondensation völlig verlaufen, worauf man das fest gewordene Reaktionsprodukt in verdünnter Natronlauge löst, filtriert und durch verdünnte Salzsäure wieder abscheidet. Öfter aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es seidenglänzende, weiße Blättchen, die bei 141° schmelzen.

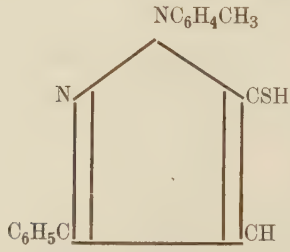
Analyse:

Stickstoffbestimmung:

0,2062 g Substanz ergaben bei 22° und 772 mm Barometerstand 19,6 ccm N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{14}ON_2$	
N = 11,20%	N = 11,43%.

1-p-tolyl-3-phenyl-5-thiopyrazolon.



$C_{16}H_{14}N_2S$

MG = 266

Die Herstellung dieser Thioverbindung ist ganz analog der vom Diphenylpyrazolon. So wie letzteres scheidet auch das

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26. p. 114.

1-p-tolylphenylthiopyrazolon sich in gelben Tropfen ab, die wie dort angegeben am zweckmäßigsten über das salzs. Salz hin gereinigt werden. Versuche, dasselbe krystallinisch zu erhalten, gelangen nicht, weil dieses Thiopyrazolon sich sehr leicht — bereits beim Kochen in alkalischer Lösung oder in Alkohol — oxydiert, indem die Disulfidverbindung entsteht. Das gelbe Öl löst sich in Alkohol, Xylol und Äther.

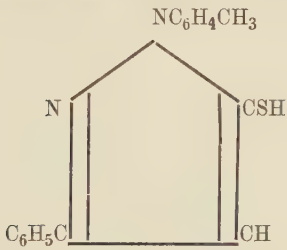
Analyse:

Stickstoffbestimmung:

0,2112 g Substanz ergaben bei 18° und 768 mm Barometerstand 18,2 ccm N.

Berechnet für:	Gefunden:
$N = 10{,}52\,\%$	$N = 10{,}21\,\%$.

Salzsaures Salz des 1-p-tolyl-3-phenylthiopyrazolon.



$C_{16}H_{15}N_2SCl$

MG = 302

Übergießt man Tolylphenylthiopyrazolon mit conc. Salzsäure, so erstarrt es zu einer weißen Masse. Aus Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen conc. Salzsäure krystallisiert das Salz in schönen derben Krystallen, die den Schmelzpunkt 163° besitzen.

Analysen:

S-Bestimmung:

0,1714 g Substanz ergaben 0,1310 g $BaSO_4$.

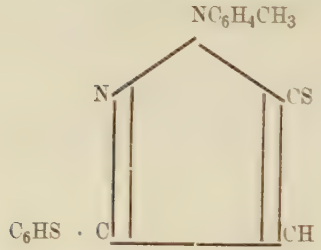
Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{15}N_2SCl$	
$S = 10{,}59\,\%$	$S = 10{,}48\,\%$.

Cl-Bestimmung:

0,2124 g Substanz ergaben 0,0990 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{15}N_2SCl$	
$Cl = 11{,}58\,\%$	$Cl = 11{,}52\,\%$.

1 p-tolyl-3-phenyl-5-benzoyl-thiopyrazolon.



$= C_{23}H_{18}ON_2S$

MG = 370

Diese sich sehr leicht durch Kondensation mit Benzoylchlorid bildende Verbindung wird, aus Ligroin oder Alkohol krystallisiert, in feinen, farblosen Nadeln erhalten. Schmelzpunkt 143°.

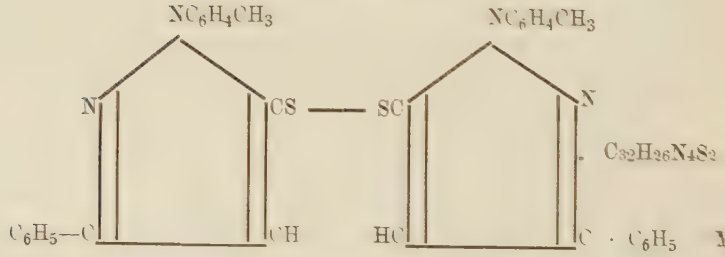
Analyse:

Stickstoffbestimmung:

0,1568 g Substanz ergaben bei 20° und 768 mm Barometerstand 10,5 ccm N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{23}H_{18}ON_2S$	
N = 7,56 %	N = 7,88 %.

Disulfid des 1 p-tolyl-phenylthiopyrazolons.



$C_{32}H_{26}N_4S_2$

MG = 530

Wie oben bereits erwähnt wurde, bildet sich die Disulfidverbindung äußerst leicht. Ganz analog der Darstellung des Disulfides vom p bromphenylthiopyrazolon erhält man es, indem man die Oxydation durch Zusatz von Jod in alkalischer Lösung vollzieht. Den gelblichen Niederschlag löst man, nachdem er gut ausgewaschen ist, in Alkohol, woraus das Disulfid in gelben Nädelchen auskrystallisiert. Schmelzpunkt 158°.

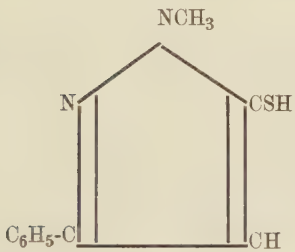
Analyse:

Stickstoffbestimmung:

0,2122 g Substanz ergaben bei einer Temperatur von 21° und 770 mm Barometerstand 18,7 ccm N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{32}H_{26}N_4S_2$	
N = 10,56 %	N = 10,42 %.

1-methyl-3-phenyl-5-thiopyrazolon.



$= C_{10}H_{10}N_2S$

MG = 190

Dieses Thiopyrazolon wird dargestellt, indem man Phosphorpentasulfid in der bekannten Weise auf das methylphenylpyrazolon einwirken läßt. Man verwendet jedoch nur eine 5%ige Pyrazolonlösung in Xylol, weil das Pyrazolon sich hierin noch grade löst; die Einwirkungsdauer ist 40 Minuten bei einer Ölbad-Temperatur von 150—155°.

Während das dem 1-methyl-3-phenyl-thiopyrazolon isomere 1-phenyl-3-methylthiopyrazolon kochsalzähnliche Krystalle bildet, so krystallisiert erstere Verbindung aus Alkohol in weißen, langen Nadeln, die den Schmelzpunkt 105° besitzen.

Analyse:

Stickstoffbestimmung:

0,2728 g Substanz ergaben bei 21° und 756 mm Barometerstand 34,4 ccm N.

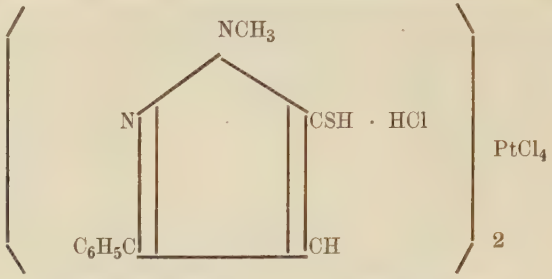
Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_{10}N_2S$	
N = 14,73 %	N = 14,56 %.

S.-Bestimmung:

0,1180 g Substanz ergaben 0,1452 g $BaSo_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_{10}N_2S$	
S = 16,84 %	S = 16,79 %.

Platindoppelsalz des salzsauren Methylphenylthiopyrazolons.



$C_{20}H_{22}N_4Cl_6S_2Pt$ MG = 790.

Das Platindoppelsalz bildet ein rotgelbes, amorphes Pulver, welches sehr beständig ist, da dasselbe erst über 260° sich zersetzt.

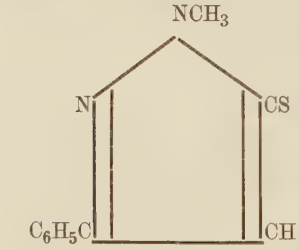
Analyse:

Platinbestimmung:

0,2962 g Substanz ergaben 0,0722 reduziertes Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{22}N_4Cl_6S_2Pt$	
Pt = 24,68 %	Pt = 24,37 %

1-methyl-3-phenyl-5-benzoylthiopyrazolon.



$C_{16}H_{14}ON_2S$ MG = 282

Die Benzoylverbindung des Methylphenylthiopyrazolons bildet aus Ligroin umkrystallisiert sehr schöne, rhombische, durchsichtige Krystalle, die bei 71° schmelzen.

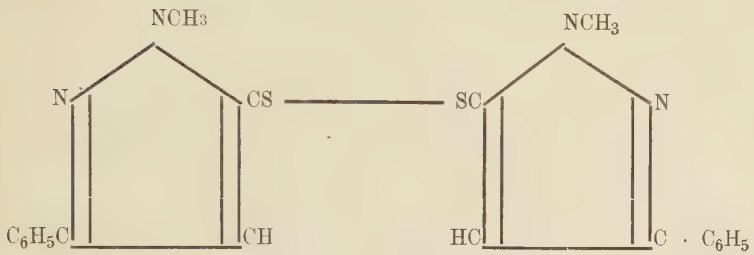
Analyse:

Stickstoffbestimmung:

0,1786 g Substanz ergaben bei 22° und 771 mm Barometerstand 15,4 ccm N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{14}ON_2S$	
N = 9,93 %	N = 10,12 %.

Disulfid des 1-methyl-3-phenyl-thiopyrazolons.



$C_{20}H_{18}N_4S_2$ MG = 378

Ähnlich wie bei der Tolylphenylthioverbindung bildet sich auch hier sehr leicht das Disulfid. Bereits beim Kochen der alkalischen Lösung des Methylphenylthiopyrazolons fällt das Disulfid aus. Man kann es ebenfalls durch Jod fällen. — Das vorliegende Disulfid bildet aus Alkohol umkrystallisiert gelbe, in Natronlauge unlösliche Blättchen, die den Schmelzpunkt 142° haben.

Analyse.

N-Bestimmung:

0,1792 g Substanz ergaben bei 20° und 770 mm Barometerstand 21,8 ccm N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{18}N_4S_2$	
N = 14,55 %	N = 14,35 %.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Richard Stoermer,

möchte ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen für die vielfache Anregung und Förderung, sowie das lebhafte Interesse, welches er meinen Arbeiten entgegenbrachte.

Am 26. November 1879 wurde ich als Sohn des Apothekenbesitzers D. Johannsen in Fedderwarden geboren. Ich besuchte die Rektorschule in Esens, wohin mein Vater verzog, und später das Königliche Ulrichs-Gymnasium zu Norden. Nach meiner Elevenzeit, die ich in der Apotheke meines Vaters verbrachte, konditionierte ich drei Jahre in verschiedenen Apotheken. Darauf genügte ich meiner Militärpflicht in Bückeburg, bezog dann im April 1904 die Universität Marburg, woselbst ich unter Geheimrat Prof. Dr. Schmidt studierte und mein Staatsexamen ablegte. Im folgenden Semester bestand ich das chemische Verbandsexamen in Marburg und studierte dann noch fünf Semester in Rostock, führte vorliegende Arbeit daselbst aus und bestand am 12. Februar 1909 das Rigorosum.